

資料

広島湾における溶存有機物の分布と季節変化

後田 俊直, 山本 哲也

Spatial and Seasonal Distributions of Dissolved Organic Matter in Hiroshima Bay

TOSHINAO USHIRODA and TETSUYA YAMAMOTO

広島湾における有機物の動態について、溶存有機物、及びフミン物質を主とする土壌由来有機物の代表指標となる紫外吸光度に注目し、それらの空間分布や季節変化について調査を行なった。広島湾のDOCは湾奥で高く、また春～夏にかけて高くなる季節変化を示した。さらにDOCはクロロフィルaと正の相関が認められ内部生産の影響を強く受けていた。紫外吸光度は流入河川で高く、湾内の変動は河川の影響を強く受けていた。陸域由来の難分解性有機物は河川から湾奥へ流入後、沖合いに向けて分解等の変化を受けず拡散・希釈されていた。

Key words : 溶存有機物, 紫外吸光度, 広島湾

緒 言

瀬戸内海は、高度経済成長期に生活排水や産業排水による有機汚濁が進行したが、CODの総量規制、窒素、リンの排水規制によって負荷量は大幅に減少し一部では改善がみられるようになった。しかし、未だCODに係る環境基準未達成の海域は存在している。広島湾では、CODの環境基準達成率は1974年に類型指定を受けて以来、低水準にあり、広島湾水域では20%である(平成23年度)[1]。これは湾内での有機物の内部生産[2]や河川や事業場からの難分解性有機物の流入・蓄積が原因である[3]と考えられる。海域の有機物は、懸濁態と溶存態に分けられるが、広島湾において全有機物のうち溶存態の占める割合は大きいと報告されている[4]。

一方、環境水中の溶存有機物の主要コンポーネントはフミン物質といわれており、特に河川水ではその割合は高いといわれている。環境水中のフミン物質は難分解性の有機物であり、鉄などの微量金属と錯体を形成することにより金属の生物に対する毒性や利用性を決定づけるなど水域生態系にも影響を及ぼす[5]。このため、海域におけるCOD対策や健全な沿岸域生態系の保全のためには、海域における溶存有機物の濃度や特性を把握することは重要である。

溶存有機物は、多様な物質の集合体であり、個々の物質の同定は極めて難しいが、分光学的特性を用いて溶存有機物の特性を知ることができる[6]。環境水中の溶存有機物は土壌起源の外來性有機物と水域由来の内部生

産性有機物に分類される。土壌由来溶存有機物は主にフミン物質などの芳香族性有機物であり、生物活動に由来する内部生産性溶存有機物は炭水化物、タンパク質などの脂肪族性有機物である。これらの有機物のうちフミン物質は紫外線をよく吸収し、260nmの吸光度は難分解性有機物と正の相関があるといわれている[7][8]。このため紫外吸光度は、沿岸域では陸起源有機物の動態解明に有効なパラメータとなり、これを用いた内湾における溶存有機物の動態解明が報告されている[9-13]

本報では、広島湾及びその流入河川における有機物について溶存有機物、及びフミン物質の代表指標となる紫外吸光度に注目して、1年に渡り調査を実施し、その空間的及び季節的变化等の実態を明らかにした。

方 法

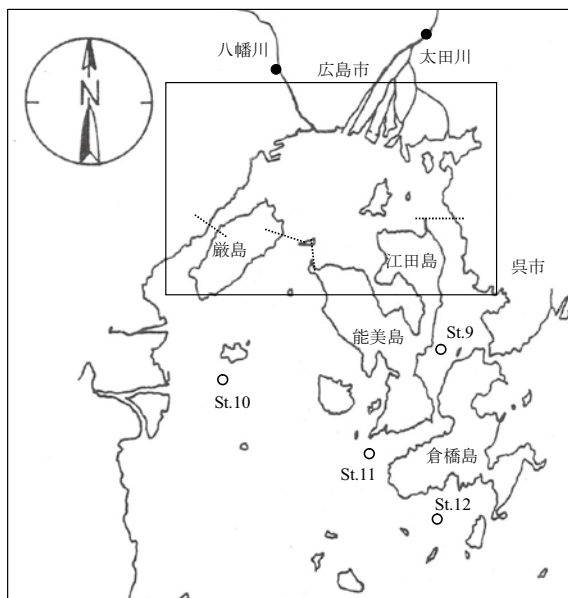
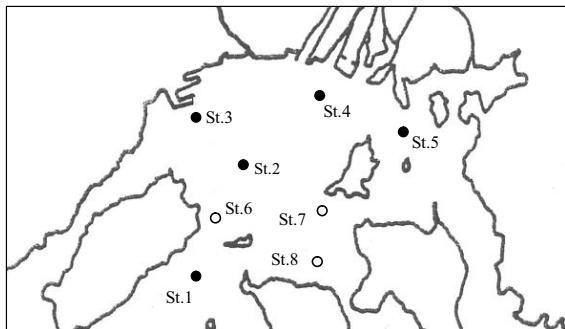
1 広島湾の概要

広島湾は湾口にあたる南部に屋代島、東部に倉橋島があり湾外水と隔てられ、瀬戸内海の中でも閉鎖性の強い内湾である。今回主な調査対象とした広島湾北部海域は、江田島、能美島、巖島に囲まれ、湾内でも特に閉鎖性の強い海域である。広島湾北部海域(図1の点線以北)の面積は160km²、平均水深17.7mで容積は2.83km³である[14]。主な流入河川は、一級河川の太田川のほかに二級河川の八幡川、瀬野川がある。2011年における平均流量はそれぞれ68.67[15]、2.17、1.63m³/s[16]であり、太田川の水量、有機汚濁負荷量の寄与が極めて大きいといわれている[17]。

2 調査地点及び調査方法

図1に調査地点を示す。海域の調査地点は広島湾北部海域の8地点(St.1~8), 呉湾1地点(St.9), 西部海域1地点(St.10)及び流入河川の影響が小さいと思われる南部海域の2地点(St.11, 12)である。流入河川は、太田川及び八幡川の2河川で調査を行い、いずれの河川も非感潮域を調査地点とした。

調査は、2011年4月から2012年3月までの1年間行なった。St.1~5の5地点では、毎月1回、表層、中層(水深5m)及び底層(底面より1m上層)の3層を採水した。St.6~12の7地点では、各季節ごとに年4回の調査を行い、St.7及びSt.8では表層、中層及び底層の3層を、St.6, St.9~St.12では表層と底層の2層を採水した。各地点の平均水深は、St.1:32m, St.2:21m, St.3:14m, St.4:12m, St.5:20m, St.6:30m, St.7:19m, St.8:25m, St.9:22m, St.10:28m, St.11:20m及びSt.12:19mである。また、流入河川は、毎月1回、表層水を採水した。



(●: 毎月調査(n=12), ○: 各季節ごとの調査(n=4))

図1 調査地点

3 分析方法

採水した試料は実験室に持ち帰り直ちにガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)でろ過し、溶存態試料とした。全有機炭素(TOC)及び溶存態有機炭素(DOC)はそれぞれ採水試料及び溶存態試料に塩酸を添加し、pH 2以下とした後、(株)島津製作所製全有機炭素計 TOC-V_{CSH}で測定した。また、有機物の特性を示す項目として、溶存態試料では紫外部(260nm)における吸光度(以下UV260と表記)を測定した。紫外吸光度の測定には、一般的に260nmの波長が選定されているが、これは、波長200~290nmの紫外領域にフミン物質の主要成分であるフェノール基やベンゼン-カルボキシル基をもつ化合物や多環芳香族化合物の極大波長があり、かつ硝酸イオンによる妨害がなく難分解性溶存有機物量と正の相関があるためである[7]。このためUV260はフミン物質等の難分解性溶存有機物の指標となる。UV260は光路長50mmの石英セルを用いて(株)島津製作所製分光光度計UV-1600で測定し、単位はセル長当たりのミリ吸光度としてmABS/cmで表した。紫外吸光度に関する評価は、一般的にDOCに対するUV260の比(以下UV260/DOCと表記、単位:mABS/cm/(mg/L))で行なわれていることから[9-13]、本報においてもUV260/DOC値を用いて評価を行った。その他の項目については、塩分は比電導度の測定より実用塩分(psu)として求めた。また、クロロフィルaはアセトン抽出法により測定した。なお、河川流量は国土交通省水文学データベース[15]及び広島県土木局水資源調査報告書のデータを用いた[16][18]。

結果と考察

1 流入河川における溶存有機物の実態

1-1 各河川のDOC濃度及びUV260/DOC値

海域及び流入河川の各項目における年平均値を表1に示す。流入河川のDOC濃度の年平均値は、太田川0.73mg/L、八幡川1.29mg/Lであり、八幡川の方が約1.5倍高い濃度であった。この値は太田川及び八幡川での既往の結果と同程度であった[9][19]。一方、UV260/DOCの年平均値はそれぞれ太田川28.5mABS/cm/(mg/L)、八幡川22.0mABS/cm/(mg/L)であった。この値も既往の報告[19]と同程度であり、UV260/DOC値が20~30mABS/cm/(mg/L)の範囲に入る河川の割合が多いという報告[6]とも一致していた。太田川と八幡川を比較するとDOCとは逆にUV260/DOCは太田川の方が高くなっていた。UV260/DOCは、フミン物質を主要成分とする土壌由来有機物で高く、生物生産性有機物で低いという報告がある[6]。UV260/DOCが太田川で高くなった原因としては、太田川は八

表1 広島湾及び流入河川における各測定項目の年平均値

	DOC (mg/L)		UV260 (mABS/cm)		UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))		TOC (mg/L)		DOC/TOC	
	平均値	(最小値～最大値)	平均値	(最小値～最大値)	平均値	(最小値～最大値)	平均値	(最小値～最大値)	平均値	(最小値～最大値)
St.1	表層	1.08 (0.79～1.50)	11.4 (6.4～16.4)	10.8 (5.5～17.9)	1.23 (0.84～1.72)	0.89 (0.62～1.0)				
	中層	0.96 (0.72～1.33)	9.6 (6.4～12.0)	10.4 (6.5～14.6)	1.06 (0.77～1.48)	0.90 (0.76～1.0)				
	底層	0.83 (0.62～1.07)	8.4 (4.7～10.7)	10.5 (5.3～16.0)	1.01 (0.72～1.26)	0.83 (0.68～0.95)				
St.2	表層	1.06 (0.71～1.61)	13.8 (7.8～24.1)	13.2 (7.3～25.8)	1.31 (0.80～1.90)	0.82 (0.61～0.93)				
	中層	0.96 (0.66～1.24)	10.5 (6.4～14.5)	11.3 (7.1～16.8)	1.12 (0.78～1.35)	0.86 (0.70～1.0)				
	底層	0.84 (0.64～1.14)	8.7 (5.1～12.3)	10.7 (5.9～16.6)	1.00 (0.75～1.23)	0.84 (0.60～1.0)				
St.3	表層	1.12 (0.81～1.78)	16.3 (9.6～27.0)	14.4 (9.0～20.7)	1.35 (0.95～2.04)	0.84 (0.65～0.99)				
	中層	1.03 (0.82～1.32)	12.2 (7.3～19.7)	12.0 (7.1～18.4)	1.23 (0.99～1.64)	0.84 (0.74～0.93)				
	底層	0.97 (0.78～1.29)	9.5 (6.8～11.4)	9.9 (7.0～13.5)	1.13 (0.90～1.33)	0.86 (0.69～1.0)				
St.4	表層	1.13 (0.85～1.52)	16.7 (9.8～35.3)	14.2 (9.4～23.3)	1.28 (0.89～1.85)	0.89 (0.77～1.0)				
	中層	1.04 (0.86～1.33)	10.9 (7.2～12.9)	10.7 (6.5～13.9)	1.22 (0.87～1.57)	0.86 (0.72～0.99)				
	底層	0.95 (0.77～1.15)	9.8 (6.1～11.8)	10.4 (6.8～12.3)	1.10 (0.92～1.33)	0.86 (0.77～0.93)				
St.5	表層	1.09 (0.85～1.51)	13.8 (9.6～21.5)	12.6 (9.5～17.9)	1.28 (0.97～1.86)	0.86 (0.74～0.95)				
	中層	1.07 (0.84～1.36)	10.8 (6.6～12.9)	10.3 (6.4～12.7)	1.28 (0.99～1.66)	0.84 (0.66～1.0)				
	底層	0.92 (0.74～1.09)	9.5 (5.9～11.7)	10.4 (5.6～13.6)	1.05 (0.86～1.31)	0.88 (0.70～1.0)				
St.6	表層	1.04 (0.78～1.32)	15.1 (9.9～26.0)	14.0 (11.6～19.6)	1.32 (1.00～1.49)	0.80 (0.62～0.95)				
	底層	0.85 (0.81～0.90)	8.1 (5.2～9.5)	9.4 (6.5～11.2)	0.91 (0.81～0.98)	0.94 (0.87～1.0)				
	表層	1.00 (0.86～1.30)	14.5 (9.4～21.3)	14.6 (10.9～22.8)	1.22 (0.87～1.60)	0.84 (0.68～0.99)				
St.7	中層	0.98 (0.90～1.22)	10.9 (9.2～12.3)	11.3 (9.1～13.7)	1.21 (0.96～1.48)	0.83 (0.66～0.94)				
	底層	0.88 (0.76～0.95)	9.4 (8.5～10.2)	10.7 (9.8～11.6)	1.05 (0.92～1.18)	0.85 (0.65～0.98)				
	表層	0.93 (0.79～1.26)	13.6 (9.8～18.3)	14.6 (11.7～20.1)	1.19 (0.84～1.54)	0.82 (0.54～0.96)				
St.8	中層	0.91 (0.87～1.01)	11.8 (8.9～15.6)	12.9 (10.2～15.4)	1.19 (0.87～1.58)	0.80 (0.64～1.0)				
	底層	0.82 (0.72～0.91)	8.3 (6.6～10.3)	10.2 (8.1～11.4)	1.07 (0.93～1.24)	0.78 (0.58～0.94)				
	表層	1.10 (0.90～1.28)	12.4 (10.5～15.4)	11.3 (9.9～12.0)	1.27 (1.02～1.49)	0.87 (0.83～0.90)				
St.9	底層	0.95 (0.92～0.99)	9.7 (7.0～11.4)	10.2 (7.1～12.0)	1.00 (0.92～1.05)	0.95 (0.90～1.0)				
	表層	1.01 (0.77～1.24)	11.6 (9.3～14.5)	11.5 (10.1～12.8)	1.18 (0.92～1.42)	0.86 (0.75～1.0)				
	底層	0.87 (0.74～0.94)	8.1 (5.2～9.9)	9.2 (7.0～10.6)	0.95 (0.74～1.17)	0.93 (0.76～1.0)				
St.11	表層	0.82 (0.73～0.93)	7.9 (6.3～8.7)	9.7 (7.3～12.0)	1.01 (0.82～1.17)	0.83 (0.66～0.92)				
	底層	0.84 (0.78～0.91)	7.4 (6.0～8.9)	8.8 (7.1～10.7)	0.94 (0.85～0.99)	0.90 (0.87～0.92)				
	表層	0.78 (0.70～0.89)	7.4 (5.5～8.6)	9.7 (6.1～12.3)	0.94 (0.84～1.08)	0.84 (0.68～1.0)				
St.12	底層	0.84 (0.77～0.90)	7.1 (4.8～8.8)	8.3 (6.0～9.9)	0.90 (0.81～1.00)	0.94 (0.86～1.0)				
	太田川	0.73 (0.51～1.06)	21.2 (13.1～35.2)	28.5 (22.9～36.5)	0.79 (0.50～1.06)	0.91 (0.76～1.0)				
	八幡川	1.29 (1.04～1.70)	27.5 (17.3～38.9)	22.0 (12.6～36.0)	1.45 (1.18～1.83)	0.89 (0.80～0.96)				

幡川と比べて流域面積（太田川：1710km² [20]，八幡川 83km² [16]）が大きいことから UV260/DOC の高い森林・土壌由来の有機物の流入が多く、幹線流路延長（太田川：103km [20]，八幡川：21km [16]）が長いことから流達過程で UV260/DOC の低い生活排水由来等の易分解性のものが分解されたことによるものと考えられた。また、八幡川は比較的河川流量が少なく、近年、流域では住宅団地が増加しており、太田川と比べて人間生活由来の有機物の割合が多くなっていることが推測された。

1-2 季節変化

太田川及び八幡川の DOC 及び UV260/DOC の季節変化をそれぞれ図 2 及び図 3 に示す。太田川と八幡川では異なった傾向を示した。太田川では DOC は、春～夏にかけて高く秋～冬にかけて減少した。UV260/DOC の季節変化は DOC ほど顕著ではないが同様の傾向を示した。太田川では春先の雪融けや梅雨期の降雨により春～夏にかけて流量が多くなる [15]。この際、森林や農地由来

の有機物や土壌層由来の有機物が多く河川に輸送されるため DOC 及び UV260/DOC が高くなるものと考えられる。この傾向は温暖な地域の森林自然系河川で一般的にみられる傾向であり、これまでも同様の報告がある [10]。一方、八幡川では太田川とは異なり、DOC は夏期に低く、冬季に上昇した。また UV260/DOC は、DOC とは逆に冬期に減少した。冬期の DOC 上昇については、都市系河川で同様の例が報告されている [8]。これは冬期には水温の低下による生分解の低下により河川水中での有機物分解が抑制されることや合併浄化槽等の水処理施設の処理能力が低下することで流入する有機物が増えることが DOC 増加の原因と考えられる。その結果、UV260/DOC の低い生活排水由来等の易分解性有機物が相対的に増加することにより UV260/DOC は減少したものと考えられる。また、冬期には降雨の減少により DOC 濃度が低く UV260/DOC の高い面源流出水の流量が相対的に減少したことも原因として考えられる。

ここで調査当日の河川流量と UV260/DOC のデータに対して相関分析を行なった。これらの関係を図 4 及び

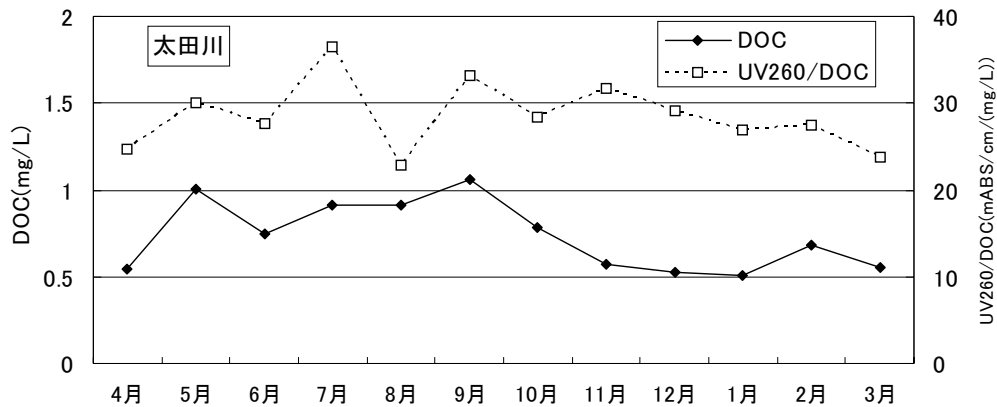


図 2 太田川の DOC 及び UV260/DOC の季節変化

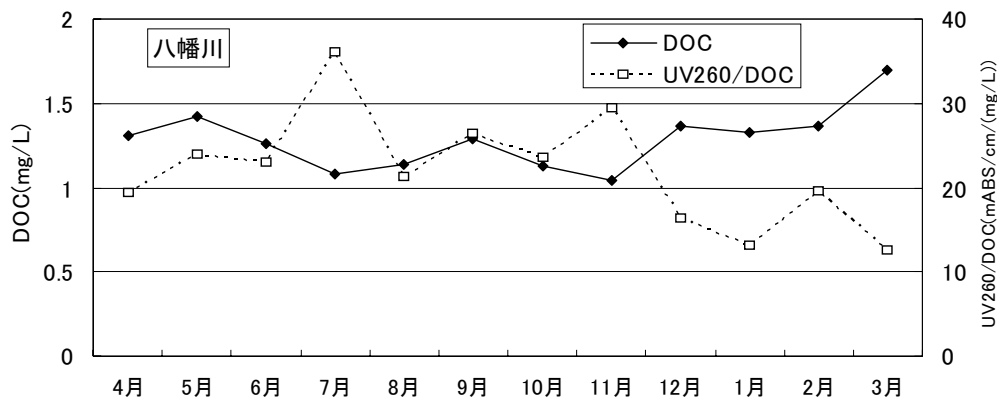


図 3 八幡川の DOC 及び UV260/DOC の季節変化

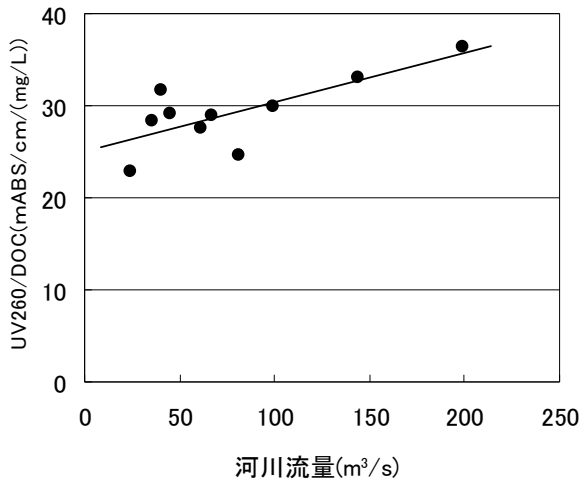


図4 太田川の河川流量と UV260/DOC の関係

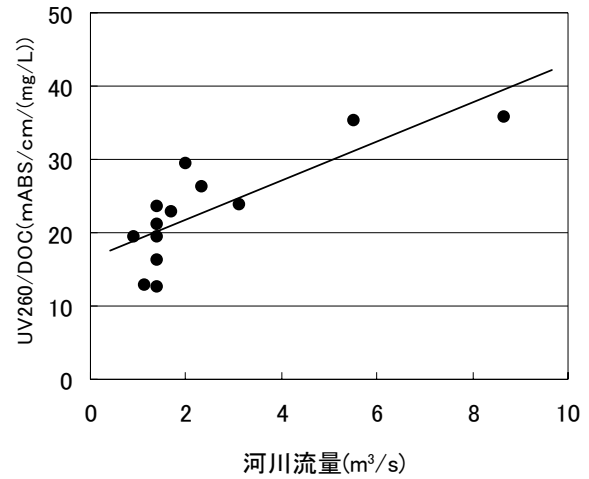


図5 八幡川の河川流量と UV260/DOC の関係

図5に示す。太田川、八幡川のいずれも正の相関(太田川: 相関係数 $r=0.75$, 有意水準 $p<0.05$, $n=9$, 八幡川: 相関係数 $r=0.75$, 有意水準 $p<0.01$, $n=12$, なお, 太田川については本報投稿時に2012年の河川流量が公表されていなかったため4~12月のデータで相関分析を行った。)がみられ, 河川流量の増加とともに河川水中の土壌由来有機物の割合が増加することが確認された。

1-3 全有機物に占める溶存態の割合

表1より各河川の TOC 濃度の年平均値は, 太田川 0.79mg/L , 八幡川 1.45mg/L であった。全有機物に占める溶存態の割合(溶存態率: DOC/TOC)はそれぞれ 0.91 , 0.89 と有機物の大部分を溶存態が占めていた。TOCの季節変化は, DOCと同様の変動を示したため図は省略するが, 太田川では春~夏に高く, 八幡川では冬季に高くなった。また, 溶存態率の変動は年間を通して小さかった。

ここで今回の測定結果と河川流量を乗じて負荷量を算出したところ, 太田川は八幡川と比較して全有機物で約

21倍, 溶存有機物で約18倍の負荷量であった。このため, 以後海域における流入河川の影響を議論する場合は, 太田川のデータのみを用いた。

2 海域における溶存有機物の実態

2-1 海域の DOC 濃度及び UV260/DOC 値

広島湾各地点における DOC 濃度の年平均値を図6に示す。なお, グラフ中の誤差範囲は年間の最大値~最小値の範囲を示す。各地点における DOC 濃度の年平均値は, 表層では $0.78 \sim 1.13\text{mg/L}$, 中層では $0.91 \sim 1.07\text{mg/L}$, 底層では $0.82 \sim 0.97\text{mg/L}$ であり, 広島湾における既往の報告[9][19]と同程度であった。また, これらの値は, 主要流入河川である太田川の年平均値(0.73mg/L)よりも高い値であった。次に各地点における表層の UV260/DOC の年平均値を図7に示す。UV260/DOC の年平均値は, 表層では $9.7 \sim 14.4\text{mABS/cm/(mg/L)}$, 中層では $10.4 \sim 12.9\text{mABS/cm/(mg/L)}$, 底層では $8.3 \sim 10.7\text{mABS/cm/(mg/L)}$ であり,

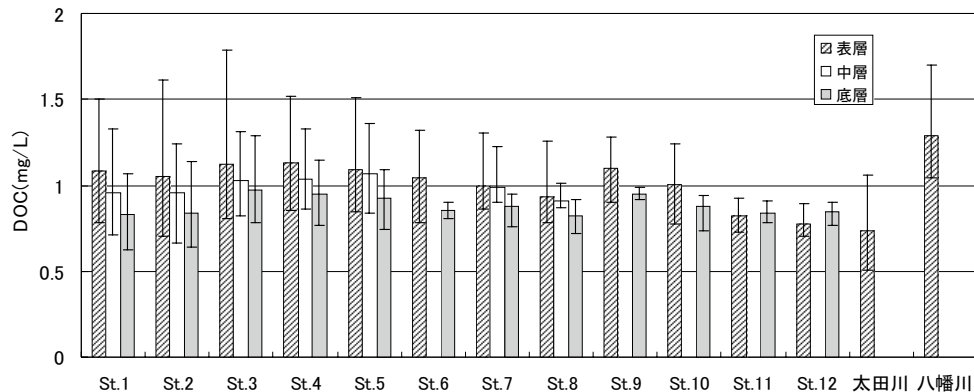


図6 広島湾の DOC の年平均値

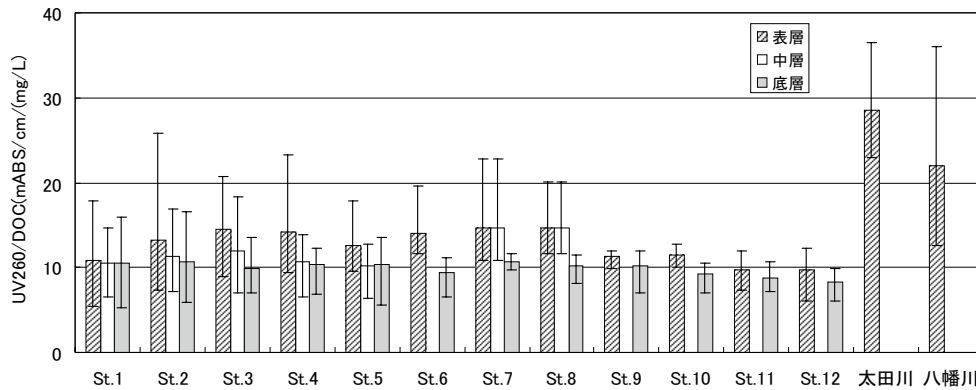


図7 広島湾のUV260/DOCの年平均値

DOCと同様広島湾での既往の報告[9]と同程度であった。また、大阪湾(10~16mABS/cm/(mg/L)) [12]や播磨灘(15~18mABS/cm/(mg/L)) [13]といった他の瀬戸内海での結果とも同程度であった。海域におけるUV260/DOCは、太田川(28.5mABS/cm/(mg/L))及び八幡川(22.0mABS/cm/(mg/L))のいずれの河川よりも低い値であった。

2-2 空間分布

広島湾北部海域における表層のDOCの水平分布は、湾奥のSt.4で年平均値1.13mg/Lと最も高く、沖合いに向けて次第に低濃度となった。この傾向は、特に春~夏にかけては顕著であった。その一例として北部海域の7月におけるDOCの水平分布を図8に示す。湾内のDOC濃度は、主として湾内における内部生産及び河川からの供給に依存すると考えられるが、海域のDOC濃度は、主要流入河川である太田川よりも高く、夏期においては内部生産の寄与が大きいことが考えられ、内部生産の活発な湾奥ほどDOCが高くなるものと考えられる。

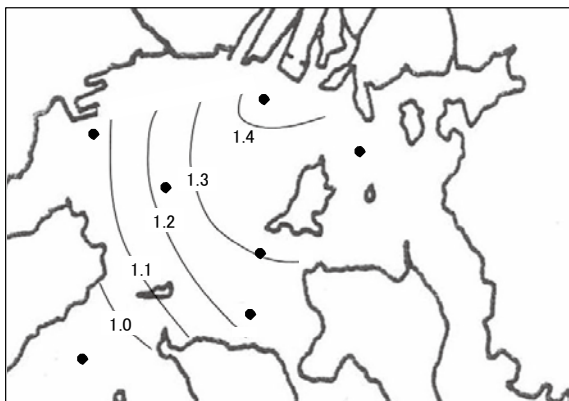


図8 広島湾表層のDOCの水平分布(7月)

一方、最も沖合いの地点のSt.11及びSt.12のDOCの年平均値はそれぞれ0.82mg/L及び0.78mg/Lであり北部海域と比べて低濃度であった。また、St.9の年平均値は、1.10mg/Lと湾奥と同レベルの濃度であった。この地点は近隣都市の呉市の陸域負荷の影響を受けているものと考えられた。

DOCの鉛直分布は、表層で高く、中層から底層と水深が深くなるほど低くなる傾向がみられたが、St.11及びSt.12では表層と底層の差はほとんどみられなかった。また、中層及び底層でも表層と同様の水平分布がみられた。

一方、海域における表層のUV260/DOCはDOCと同様の水平分布を示したが、河川の方が2倍以上高くなっており、UV260/DOCの高い陸域由来の有機物が河川から海域へ供給されているものと考えられた。UV260/DOCと塩分について海域と太田川の1年間のデータに対して相関分析を行なうと(図9)、これらの間には高い負の相関が得られた($r = -0.90$, $p < 0.01$, $n = 100$)。陸域からの有機物は海水による希釈が卓越する場合は、

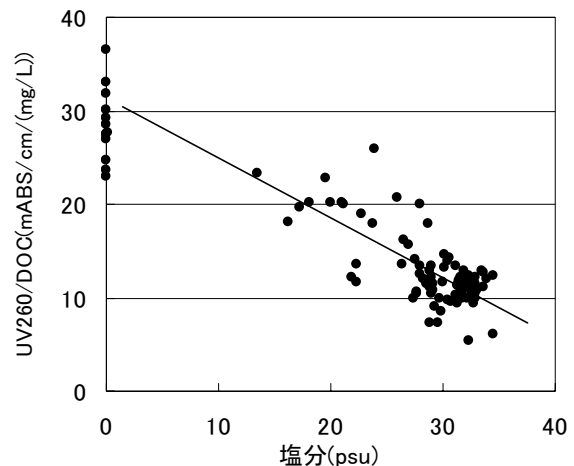


図9 UV260/DOCと塩分の関係

塩分の増加とともに直線的に減少するが、凝集、分解等の濃度減少があれば指数的な減少を示すはずである。UV260/DOCは、塩分の増加に伴い直線的に減少していた。このことから流入河川から供給される土壌由来有機物は、難分解性であり、湾奥から沖合いに向けてほとんど変化を受けずに拡散・希釈されていることが考えられた。

UV260/DOCの鉛直分布は、DOCと同様に表層で高く、中層から底層と水深が深くなるほど低くなる傾向がみられたが、底層の水平分布では地点間による差はほとんどみられなかった

2-3 季節変化

広島湾北部海域における表層のDOCの季節変化を図10に示す。なお、季節変化は毎月測定を行った北部海域の5地点(St.1～5)と比較のため南部の2地点(St.11及びSt.12)を示した。なお、今回の調査期間中の塩分

の変動は、最も流入河川の影響を受ける湾奥のSt.4で13.4～31.4psuであり、これに対してSt.11及びSt.12ではそれぞれ29.5～33.9psu及び30.4～34.5psuであり流入河川の影響は微小であると考えた。北部海域におけるDOCは、春～夏に高く冬期に低い傾向を示した。また、図10には示していないが、St.6～10も同様に春～夏に高くなる傾向がみられた。これは夏期ほど内部生産が活発であることや流入する太田川のDOC濃度が高いためと考えられた。一方でSt.11及びSt.12では年間を通じてDOCの濃度変化はほとんどみられなかった。

次に広島湾北部海域における表層のUV260/DOCの季節変化を図11に示す。UV260/DOCもDOCと同様に、北部海域では春～夏にかけて高く秋～冬にかけて低い傾向がみられ、St.11及びSt.12では年間変動はみられなかった。北部海域における季節変動の傾向は、主たる流入河川である太田川と同様の傾向(図2)であった。太田川では春～夏にUV260/DOCが高くなり、かつ流量

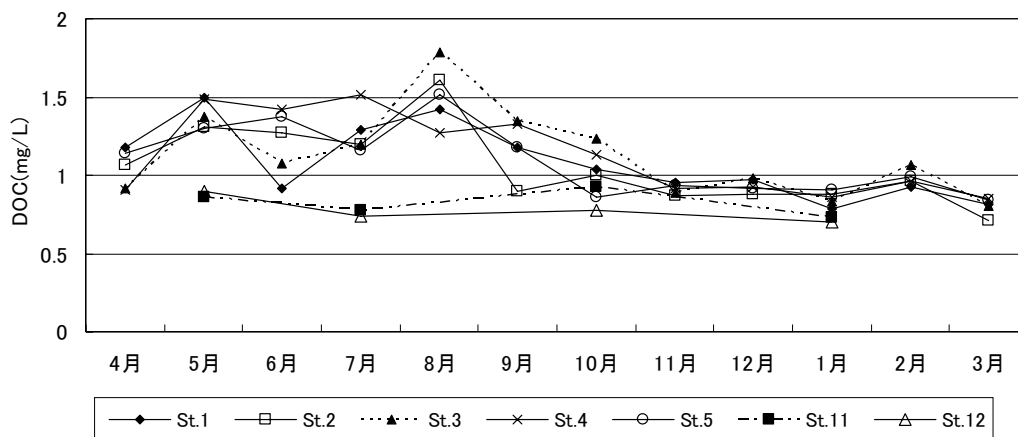


図10 広島湾のDOCの季節変化(表層)

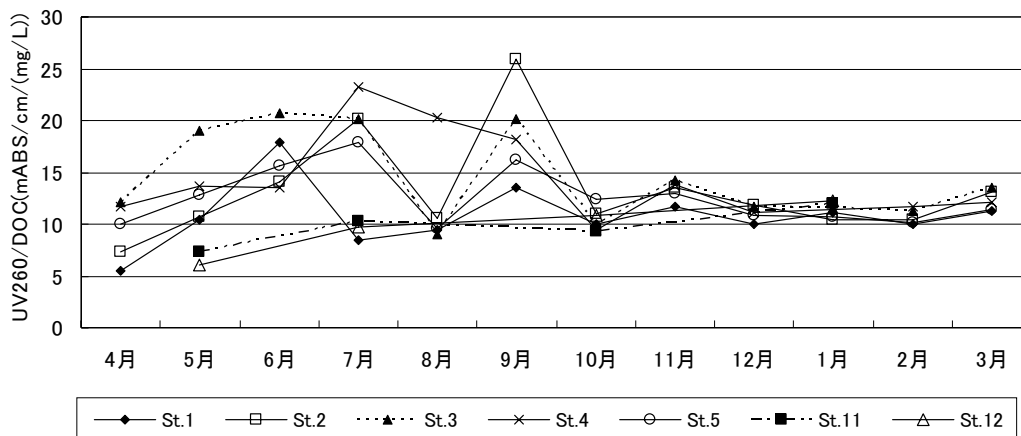


図11 広島湾のUV260/DOCの季節変化(表層)

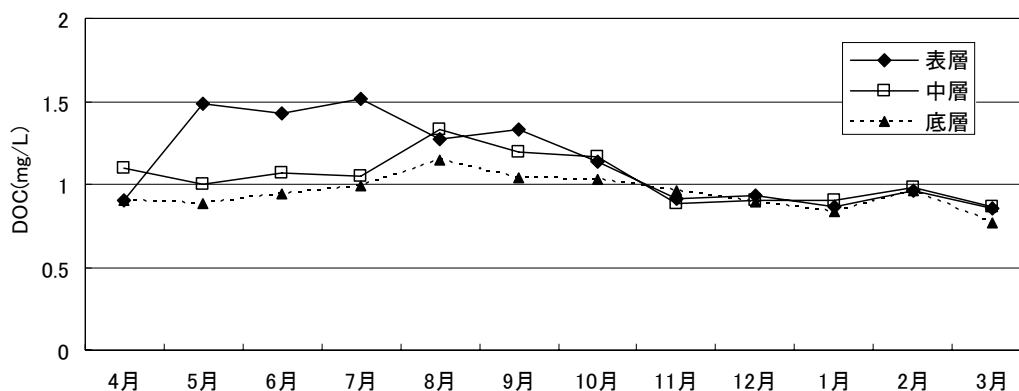


図 12 DOC の層別季節変化 (St.4)

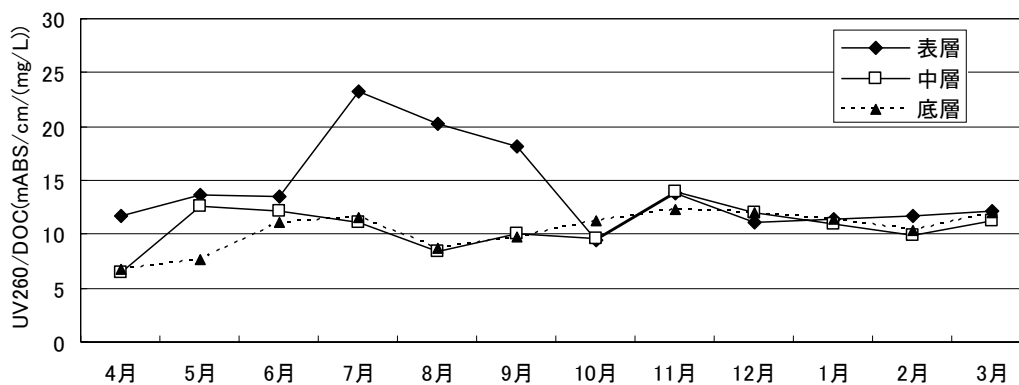


図 13 UV260/DOC の層別季節変化 (St.4)

も多くなることから太田川の影響を強く受けているものと考えられた。ここで図 10 において UV260/DOC は 8 月が顕著に低く、逆に 9 月が顕著に高くなっている。この原因として、8 月は調査日の前 2 週間ほとんど降雨がなく陸域由来の有機物が減少したこと、逆に 9 月の調査では調査日の 2 日前に総雨量 100mm 以上の降雨があり陸域由来の有機物が湾内に大量に流入したことが考えられた。しかし、DOC には 8 月及び 9 月に UV260/DOC のような顕著な変動はみられない。このことは、海域における DOC の変動は、河川からの供給よりも内部生産に依存しているものと考えられた。

鉛直方向における DOC の季節変化について、その一例として St. 4 での層別の季節変化を図 12 に示す。春～夏にかけては、DOC は表層で高く、中層、底層の順に低くなり、秋～冬にかけては表層から底層までの濃度はほぼ等しくなった。前述したように表層では春～夏にかけて内部生産の活発化により DOC は増加する。また、この時期には表層の水温上昇や河川水の流入による濃度低下のため密度成層が形成される。このため DOC は、表層が高く底層が低いプロファイルになる。一方、10

月以降は、密度成層が消滅し鉛直混合が起こるため、表層から底層までの DOC が等しくなるものと考えられる。中層及び底層の季節変化をみると、表層と比べると不明瞭ではあるが、夏期に若干の増加が認められた。これは表層で内部生産により生成された懸濁態有機物が沈降過程で分解されたためと考えられる。

次に St.4 における UV260/DOC の層別の季節変化を図 13 に示す。春～夏にかけては、表層では河川からの土壌由来有機物の流入増により UV260/DOC が高くなるが、中層と底層では季節変化は認められなかった。なお、他の地点においても DOC 及び UV260/DOC の層別の季節変化は同様の傾向がみられたが、St.11 及び St.12 では季節変化はほとんどみられなかった。

2-4 全有機物に占める溶存態の割合

広島湾各地点における溶存態率 (DOC/TOC) の年平均値を図 14 に示す。年平均値は、表層で 0.82 ~ 0.89, 中層で 0.80 ~ 0.90, 底層で 0.78 ~ 0.94 であり、有機物の約 80 ~ 90% が溶存態で存在していた。河川と比較すると溶存態の割合は若干低く、年間変動も大きかった。

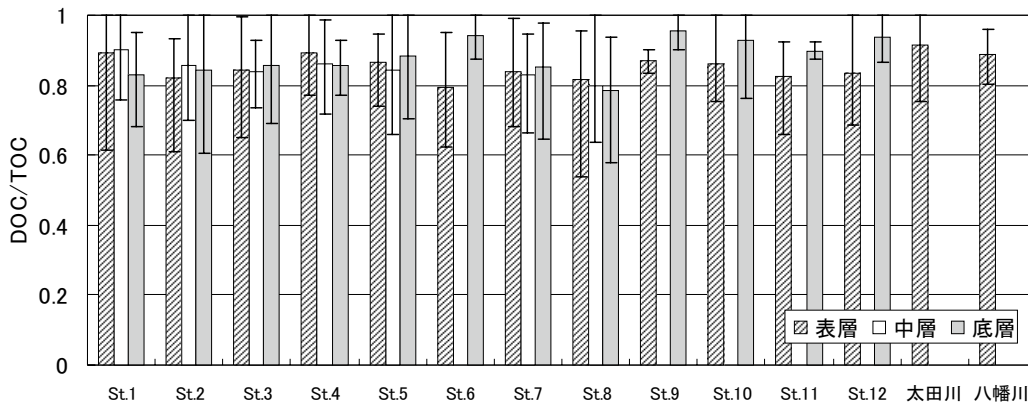


図 14 広島湾の DOC/TOC の年平均値

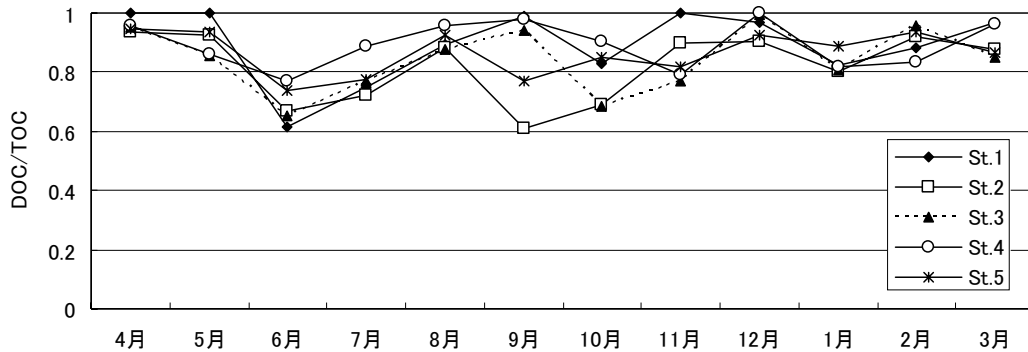


図 15 広島湾の DOC/TOC の季節変化 (表層)

また、地点間による顕著な差はみられなかった。次に DOC/TOC の季節変化の一例として St.1 ~ 5 の表層のものを図 15 に示す。溶存態の割合は 6 ~ 10 月頃低くなる傾向がみられた。この傾向は他の地点においても同様であり、また中層及び底層においても同様の傾向であった。溶存態の割合が低下する、つまり懸濁態の割合が増加する原因として、表層では内部生産によるプランクトンの増加が考えられ、内部生産の活発な夏期に懸濁態が増加するものと考えられる。また、中層および底層においても表層ほどではないが内部生産があることや表層で生産された懸濁態が沈降することにより溶存態の割合が低下するものと考えられた。

3 広島湾における溶存有機物の変動要因

前述したように海域での溶存有機物は、表層で高く、また春~夏にかけて増加する季節変動を示し、内部生産による影響が考えられた。DOC とクロロフィル a をはじめとした水質項目について、1 年間の全地点の表層のデータ (n=88) に対して相関分析を行なうと、クロロフィル a、水温及び塩分との間に有意水準 1% で有意な相関

が認められた。DOC 濃度は、クロロフィル a (相関係数: $r=0.55$) 及び水温 ($r=0.52$) と正の相関が、塩分と負の相関 ($r=-0.51$) があった。このことから水温の上昇により内部生産が活発化することで、クロロフィル a が増加するとともに DOC も増加するものと考えられた。また、陸域からの流入により栄養塩類の豊富な沿岸域では内部生産が活発で DOC は高く、DOC の低い外海水の割合が高くなるほど DOC は減少するものと考えられる。毎月測定 (n=12) を行った St.1 ~ St.5 について地点ごとに DOC とクロロフィル a の相関をとると湾奥の地点では相関が強く (St.3: $r=0.65$, St.4: $r=0.75$, St.5: $r=0.63$, St.4 は $p<0.01$, St.3, St.4 は $p<0.05$ で有意な相関)、沖合いの地点では相関が弱くなった。St.1: $r=0.22$, St.2: $r=0.18$) この原因としては、沿岸域では高い生物生産により DOC が生産されるが、沖合いへの流下に伴い DOC は生分解を受ける。このため沖合では DOC 濃度がクロロフィル a 濃度だけでは説明できなくなることが考えられる。また、沖合ほど DOC 及びクロロフィル a は低濃度であるため測定誤差が大きくなることも原因として挙げられる。ここで湾奥の St.3 ~ St.5

においてクロロフィル a 法を用いて内部生産 DOC の推定を行なった。DOC とクロロフィル a の関係を図 16 に示す。これらの間には正の相関が認められ ($r=0.67$, $p<0.01$, $n=36$), その切片は, 0.89mg/L であった。この値を湾奥における DOC のバックグラウンドとした。バックグラウンド値は, 底質からの溶出, 大気 (降雨) からの供給が無視できるとするならば陸域からの流入水の DOC 濃度となるはずである。しかし, 太田川の DOC の年平均値は, 0.73mg/L と小さい値であった。太田川は水量では, 陸域からの流入の約 9 割を占めているが [17], 湾内には, 他の河川 (八幡川及び瀬野川) だけでなく, DOC 濃度の高い下水処理場からの放流水も流入している。このため, 太田川流入水よりバックグラウンド値が高値になっているものと思われる。内部生産 DOC は, DOC 濃度からこのバックグラウンド値を差し引くことで求めた。St.3 ~ St.5 の内部生産 DOC の年平均値は, それぞれ 0.23mg/L , 0.24mg/L 及び 0.20mg/L となり, 全 DOC に対する内部生産 DOC の寄与率は, 21%, 21% 及び 18% と見積もられた。また, 夏期に DOC が最大値を示したとき (St.4 は 7 月, St.3 及び St.5 は 8 月) の内部生産 DOC は, それぞれ 0.89mg/L , 0.63mg/L 及び 0.62mg/L となり, その寄与率は, それぞれ 50%, 41% 及び 41% と見積もられ, 夏期には内部生産の割合が高くなった。なお, クロロフィル a 法は, バックグラウンド値, つまり陸域からの負荷が年間を通じて一定であると仮定しており, 陸域負荷の年間変動がある場合は誤差を生じる。実際, 太田川の DOC 濃度は夏季に高くなる傾向があることから夏期の内部生産の割合を過大評価している可能性がある。より正確な内部生産 DOC の推定には, 太田川をはじめとした河川及び下水処理場放流水を含めた陸域負荷の年間変動を考慮する必要がある。

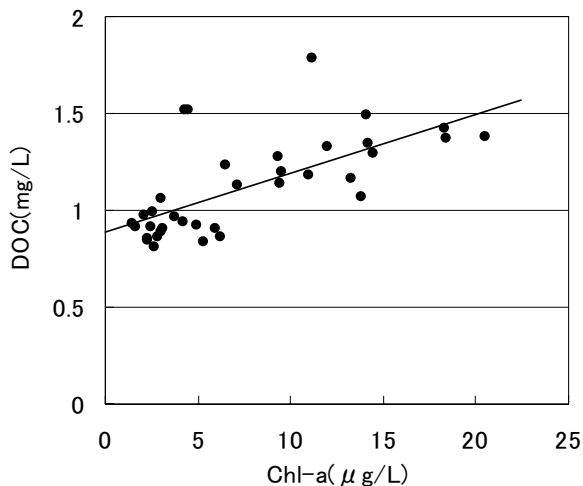


図 16 DOC とクロロフィル a の関係 (St.3, 4, 5)

ま と め

広島湾における有機物の実態について, 溶存有機物 (DOC) 及び紫外吸光度 (UV260) に注目して調査を行い, その空間分布や季節変化について以下の知見を得た。

- 1) 流入河川では, DOC は八幡川が太田川より約 1.5 倍高い濃度であった。太田川では森林自然系の河川に特徴的な春~夏にかけて高くなる季節変化を示したのに対して八幡川では都市系河川に特徴的な冬期に高くなる傾向であった。
 - 2) 流入河川の UV260/DOC は DOC とは逆に太田川のほうが大きかった。いずれの河川も春~夏にかけて高くなる季節変化を示し, 河川流量が大きいほど土壌由来有機物の割合は高くなった。
 - 3) 海域での DOC の水平分布は, 表層では湾奥で高く, 沖合いに向けてしだいに低濃度となった。DOC はクロロフィル a と正の相関があり, 内部生産の寄与が大きいものと考えられた。クロロフィル a 法により湾奥での内部生産の寄与率を算出すると, 年平均で約 20% と見積もられた。
 - 4) 海域での DOC の季節変化は, 表層は沿岸域では春~夏にかけて高く秋~冬にかけて低い傾向がみられ, 沖合いでは季節変化はみられなかった。また, 鉛直分布は, 成層期には表層で高く中層から底層へと次第に低くなり, 循環期には表層から底層まで濃度は等しくなった。
 - 5) 海域の UV260/DOC の季節変化は流入河川の変動に対応し, 河川の影響を強く受けていた。塩分と負の相関があり, 陸域から供給された土壌由来有機物は湾奥から沖合いにほとんど変化を受けず拡散・希釈されていた。
 - 6) 全有機物に占める溶存態有機物の割合は, 河川で約 90% 程度であり, 大部分が溶存態として流入していた。海域で溶存態が 80 ~ 90% であり, 年間変動が大きく, 特に 6 ~ 10 月には溶存態の割合が低下した。
- 以上のように, 広島湾における溶存有機物は, 流入河川や内部生産に起因した空間分布や季節変動を示していた。COD の環境基準達成率の向上には, これらを考慮したきめ細かい有機物管理が必要である。

文 献

- [1] 平成 24 年度広島県環境データ集, 平成 24 年 12 月, 広島県, 27-29.
- [2] 伊達悦二, 清木徹, 井澤博文, 星野響. 広島湾における炭素, 窒素, リンの循環. 水質汚濁研究. 1989;12 (9) :567-574.

- [3] 瀬戸内海の環境の保全に関する広島県計画. 平成20年6月12日告示第279号. p. 4.
- [4] 伊達悦二, 清木徹. 広島湾の貧酸素水塊の分布とその形成機構. 広島県保健環境センター研究報告. 2006;14: 1-11.
- [5] 今井章雄. 水環境におけるフミン物質の特徴と役割. 水環境学会誌. 2004;27 (2) : 2- 7.
- [6] 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 井上隆信, 小澤秀明. 湖水溶存有機物の紫外吸光度: DOC比の特性とそれの水質管理への利用. 水環境学会誌. 1997;20 (6) :397-403.
- [7] 環境省国立環境研究所. 国立環境研究所特別研究報告SR-36-2001. 湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究. 2001; 9-13.
- [8] 今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 石橋敏昌, 西井祥則. 琵琶湖湖水及び流入河川中の溶存有機物の分画. 陸水学雑誌. 1998;59:53-68.
- [9] Fukushima, T., Ishibashi, T. and Imai, A. Chemical characterization of dissolved organic matter in Hiroshima Bay, Japan, Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2001;53,51-62.
- [10] 藤井学, 佐々木陽, 大友俊, 渡部徹, 大村達夫. 広島湾における溶存有機物質と鉄の空間分布及び季節変化. 水環境学会誌. 2006;29 (3) :169-176.
- [11] 新矢将尚, 西尾孝之, 藤原康博, 大島詔, 北野雅昭, 福山丈二. 大阪市内水域における難分解性有機物の特性解析. 大阪市立環境研報告. 2007;69:31-36.
- [12] 仲川直子, 金澤良昭, 梅本諭, 上村育代. 陸域溶存有機物との比較における大阪湾域難分解性有機物の構造特性及び分子量分布特性について. 兵庫県環境研究センター紀要. 2009;1:31-36.
- [13] 仲川直子, 吉田光方子, 金澤良昭, 前川真徳. 加古川流域陸起源有機物との比較における播磨灘海域の難分解性有機物に関する特性評価. 兵庫県環境研究センター紀要. 2011;2:1-7.
- [14] 広島水産研究会. 広島市の水産振興に関する調査分析報告書(昭和53年3月). 1978: 21-22.
- [15] 国土交通省水文水質データベース. <http://www1.river.go.jp/>
- [16] 平成23年度水資源調査報告書(水位・流量編). 平成24年3月. 広島県土木局.
- [17] 広島県保健環境センター. 広島湾の水圏環境と富栄養化調査報告書. 1995;p.51.
- [18] 平成24年度水資源調査報告書(水位・流量編). 平成25年3月. 広島県土木局.
- [19] 福島武彦, 石橋敏昌, 今井章雄, 尾崎則篤, 西井祥則. 広島湾における溶存有機物の動態. 水環境学会誌. 2000;23 (6) :360-366.
- [20] 太田川水系の流域および河川の概要. 平成19年月29日. 国土交通省河川局.